

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11)特許番号

第2547021号

(45)発行日 平成8年(1996)10月23日

(24)登録日 平成8年(1996)8月8日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 290/06	M R X		C 0 8 F 290/06	M R X
C 0 3 C 25/02			C 0 3 C 25/02	B
G 0 2 B 6/44	3 0 1		G 0 2 B 6/44	3 0 1 A

発明の数1 (全 8 頁)

(21)出願番号	特願昭62-146824	(73)特許権者	999999999 ディーエスエム・エヌヴィ オランダ国, ティーイー・ヘエルレン 6411, ヘト・オーパールレーン 1
(22)出願日	昭和62年(1987)6月12日	(73)特許権者	999999999 日本合成ゴム株式会社 東京都中央区築地2丁目11番24号
(65)公開番号	特開昭63-312310	(72)発明者	大高 亨 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本 合成ゴム株式会社内
(43)公開日	昭和63年(1988)12月20日	(72)発明者	別所 啓一 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本 合成ゴム株式会社内
		(74)代理人	弁理士 岩見谷 周志
		審査官	藤井 彰

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 光ファイバー被覆材料

1

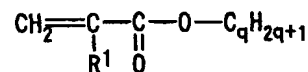
(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 分子末端にモノエチレン性不飽和基を有する数平均分子量2,000~10,000のポリウレタン60~85重量%

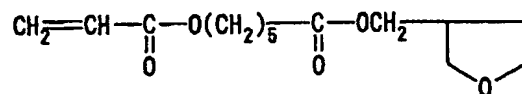
(b) エステル構造のアルコール残基中に炭素原子数7以上の非環式基を有し、そのホモポリマーのガラス転移*

2

* 温度が-10~-80℃である (メタ) アクリレート化合物
[ただし、下記式:



および



(式中、R¹は水素原子またはメチル基であり、qは8~20の整数である)
で表される (メタ) アクリレート化合物を除く] 10~39重量%
ならびに

(c) 重合開始剤0.1~10重量%

を含有してなり、

(a) 成分の総量の50~95重量%がプロピレンオキシドおよびテトラヒドロフランを重量比 (プロピレンオキシド:テトラヒドロフラン) 10:90~50:50の割合で開環共

重合させた構造である光ファイバー被覆材料。

【発明の詳細な説明】

【産業上の利用分野】

本発明は、光ファイバー被覆材料として好適である液状硬化性樹脂組成物に関する。

【従来の技術】

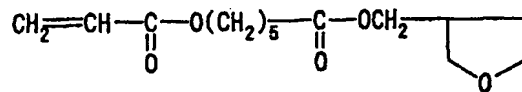
光ファイバーに用いられるガラスファイバーは脆く損傷し易いので保護、補強のために樹脂被覆が施されている。光ファイバーの製造においてこの樹脂被覆の形成は、ガラスファイバーの熱溶融紡糸直後に行なわれるので、用いられる光ファイバー被覆材料には、常温で液状であって作業性が高いこと、硬化速度が高く生産性が良好であること等が要求される。

また、光ファイバーは多様な環境下で使用されるため、低温（例えば -40°C ）から高温（例えば 60°C ）の広い温度範囲において伝送損失が小さいことが要求されるが、低温下では一般に被覆材料のヤング率が増加して光ファイバーに圧縮応力が加わる結果伝送損失が増大することが知られている。

これらの要求に対し、従来、硬化速度の大きい放射線硬化型の液状被覆材料が種々提案され（例えば特開昭58-223638号公報）ているが、低温下においてヤング率がなお高いという問題を有している。そこで低温下においても低いヤング率を有する光ファイバー被覆材料として可塑剤を配合したものが知られている（特開昭60-181170号公報）。

【発明が解決しようとする問題点】

*



（式中、 R^1 は水素原子またはメチル基であり、 q は8〜20の整数である）で表される（メタ）アクリレート化合物を除く〕10〜39重量%ならびに

（c） 重合開始剤0.1〜10重量%

を含有してなり、

（a）成分の総量の50〜95重量%がプロピレンオキシドおよびテトラヒドロフランを重量比（プロピレンオキシド：テトラヒドロフラン）10:90〜50:50の割合で開環共重合させた構造（以下、「共重合体構造」と称す）である光ファイバー被覆材料を提供するのである。

本発明の組成物に用いられる（a）成分のポリウレタンは、共重合体構造を（a）成分の総量の50〜95重量%含むことが必要であり、好ましくは60〜95重量%、特に好ましくは80〜95重量%である。この割合が50重量%未満であると、得られる組成物の保存安定性が低下し固形物が析出し易くなり、また組成物の硬化物の低温におけるヤング率が増加する。

本発明において（a）成分のポリマーは、数平均分子量が2,000〜10,000であり、好ましくは3,000〜8,000で

* しかし、前記特開昭60-181170号公報に記載の可塑剤を含む被覆材料は、ガラスファイバーに対する密着性が低いため保護、補強が不十分であり、高温下においては可塑剤が被覆から分離するという問題を有する。

一方、光ファイバーをその末端で接続する際には被覆を一部剥離する必要があるため、被覆材料にはガラスファイバーからの適度の剥離性も求められるため、ガラスファイバーに対する密着性と剥離性とのバランスが良好な樹脂被覆を形成することができる被覆材料が求められる。

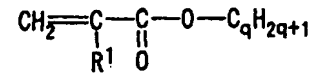
そこで、本発明の目的は、低温下においてもヤング率が低く、ガラスファイバーに対し適度の密着性と適度の剥離性を示す光ファイバー被覆材料を提供することにある。

【問題点を解決するための手段】

本発明は、

（a） 分子末端にモノエチレン性不飽和基を有する数平均分子量2,000〜10,000のポリウレタン60〜85重量%

（b） エステル構造のアルコール残基中に炭素原子数7以上の非環式基を有し、そのホモポリマーのガラス転移温度が -10°C 〜 -80°C である（メタ）アクリレート化合物【ただし、下記式：



および

ある。

数平均分子量が2000未満であると、硬化物の低温におけるヤング率が上昇し低温での光ファイバーの伝送損失が増加する。一方、数平均分子量が10000を越えると組成物の粘度が上昇し、光ファイバーに組成物を被覆する際の塗工性が悪化するので好ましくない。

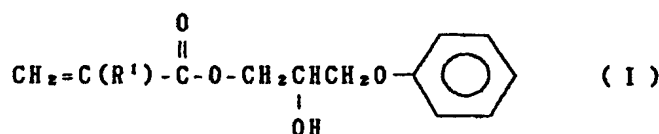
（a）成分のポリマーの本発明の組成物中に占める割合は60〜85重量%、好ましくは、60〜80重量%、特に好ましくは60〜75重量%である。（a）成分の組成物中に占める割合が60重量%未満であると組成物の硬化性が悪化し、また光ファイバーの被覆材料として用いた場合に被覆のガラスファイバーに対する密着性および機械的強度が低下する。一方、この場合が85重量%を越えると組成物の粘度が上昇してガラスファイバーへの塗工性が悪化するとともに、得られる被覆のガラスファイバーからの剥離性が悪くなる。

（a）成分のポリマーの製造は、例えば前記共重合体構造を有するジオールと、ジイソシアネートとを反応させて得られる、イソシアネート基を有しウレタン結合に

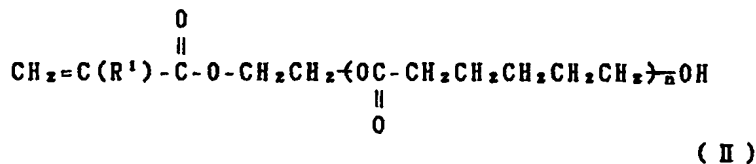
6

上記製法に用いられるジソシアネートとしては、2,4-トリエンジソシアネート、2,6-トリエンジソシアネート、1,3-キシレンジソシアネート、1,4-キシレンジソシアネート、1,5-ナフタレンジソシアネ *

水酸基を有する（メタ）アクリル系化合物としては、
10 例えば2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-
ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2-ヒド
ロキシオクチル（メタ）アクリレート、ならびに下記
の一般式（I）または（II）で表わされる化合物を挙げる
ことができる。



20

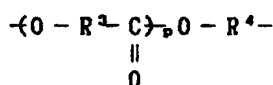


前記共重合体構造を有しないポリエーテルジオールとしては、例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等が挙げられ、さらに水酸基を1分子中に2個有する液状ポリブタジエンまたはこの化合物の水添物等を挙げることができる。ポリエステルジオールとしては、例えばエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、テトラメチレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、1,6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、1,4-シクロヘキサジメタノール等の多価アルコールとフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、マレイン酸、フマル酸、アジピン酸、セバシン酸等の多塩基酸とを反応して得られるポリエステルジオールが挙げられる。

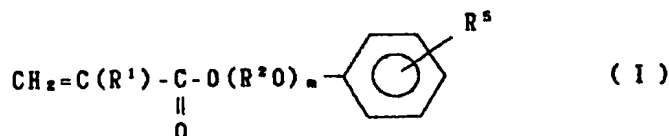
50 このようにして得られる中間生成物のイソシアネート基に対して水酸基を有する（メタ）アクリル系化合物を反応させるが、水酸基を有する（メタ）アクリル系化合物の使用量は、該中間生成物のイソシアネート基1当量に対して約0.5～2モルであり、その反応条件は、前記

本発明の組成物に用いられる (b) 成分の (メタ) アクリレート化合物は、エステル構造のアルコール残基中に炭素数原子数 7 以上、好ましくは 10~100 で、非環式の 1 価または 2 価の基 (以下、「非環式基」という) を有するものである。この炭素数原子数が 7 未満であると、硬化物の低温におけるヤング率が増加する。この非環式基は、その構造中にエーテル結合、エステル結合、アミド結合、チオエーテル結合、スルフォキシド結合、アミノ基等を含有していてもよく、例えば、
式：

で表わされるポリエーテル構造を有する基式：



*


$$\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^1)-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{O}-\text{R}^2-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{[Cyclopropane ring]}$$
$$\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^1)-\text{C}(=\text{O})\text{OR}^2-\text{C}(=\text{O})\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}(\text{R}^3)(\text{R}^4)-\text{C}(\text{R}^5)(\text{R}^6)(\text{R}^7)$$

(b) 成分の(メタ)アクリレート化合物の本発明の組成物中の割合は、10～39重量%であり、特に20～39重量%が好ましい。この(b)成分の割合が10重量%未満であると、得られる硬化物の低温におけるヤング率が上昇し光ファイバーへ適用した際に伝送損失が増加し、ま

(b) 成分の(メタ)アクリレート化合物の具体例としては、下記の式で表わされる化合物を挙げることができる。

本発明の組成物に用いられる(c)成分としての光重合開始剤としては、例えば、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、アセトフェノン、ベンゾフェノン、キサントン、フルオレノン、ベンズアルデヒド、フルオレン、アントラキノン、トリフェニルアミン、カルバゾール、3-メチルアセトフェノン、4-クロロベンゾフェノン、4,4'-ジメトキシベンゾフェノン、4,4'-ジアミノベンゾフェノン、ミヒラーケトン、ベンゾインプロ

ビルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンジルシメチルケタール、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、チオキサントン系化合物、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノープロパン-1-オン、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキサイド等を挙げることができる。

本発明の組成物に使用される(c)成分としての熱重合開始剤も特に限定されず、種々のものを使用することができ、例えば過氧化物、アゾ化合物を挙げることができる、具体例としては、ベンゾイルパーオキサイド、t-ブチルパーオキシベンゾエート、アゾビスイソブチロニトリル等を挙げることができる。

これらの重合開始剤は1種または2種以上を組合せて用いられ、また光重合開始剤を用いる場合には、必要に応じてアミン系化合物等の増感剤(重合促進剤)が併用される。

これらの重合開始剤は、本発明の組成物に0.1~10重量%の範囲で配合される。

本発明の組成物には、前記(a)~(c)成分のほかに、必要に応じて(b)成分以外の反応性希釈剤、老化防止剤、重合禁止剤、レベリング剤、界面活性剤、シランカップリング剤等を配合することができる。

(b)成分以外の反応性希釈剤としては、例えば、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、ブトキシエチルアクリレート、エチルジエチレングリコールアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、フェノキシエチルアクリレート、ジシクロペンタジエンアクリレート、ポリエチレングリコールアクリレート、ポリプロピレングリコールアクリレート、メチルトリエチレングリコールアクリレート、ジエチルアミンエチルアクリレート、ジメチルアミノエチルアクリレート、7-アミノ-3,7-ジメチルオクチルアクリレート、アクリロイルモルホリン、イソボルニルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、ポリプロピレングリコールメタクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、エチレングリコールジアクリレ

*ト、テトラエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート、1,6-ヘキサジオールアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリオキシエチルアクリレート、トリメチロールプロパントリオキシプロピルアクリレート、ビニルピリドン、ビニルフェノール、アクリルアミド、酢酸ビニル、ビニルエーテル、ステレン、ジメチルアクリルアミド、ジエチルアクリルアミド、ビニルカプロラクタム、N,N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、オクチルアクリルアミド等を挙げることができる。

このようにして調製される本発明の組成物の粘度は、通常、1000~2000cp/25℃、好ましくは2000~10000cp/25℃であり、硬化後のヤング率は、-40℃~60℃において、通常、0.01~0.7kg/mm²の範囲にある。

〔実施例〕

以下に本発明の実施例により具体的に説明する。なお、以下において、部は重量部を意味する。

また、本発明においては、ホモポリマーのガラス転移温度は以下の様にして測定した。

モノマー95部にベンジルジメチルケタール5部を溶解したものをガラス板上に厚さが200μになるように塗布した後合計照射エネルギーが1J/cm²に相当する紫外線をメタルハライドランプを用いて照射し硬化物を得、この硬化物のガラス転移温度をDSC 2℃/minで測定。

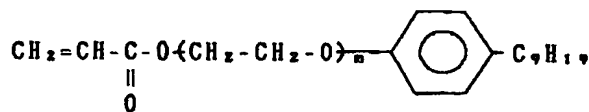
実施例1

攪拌機を備えた反応容器に、2,4-トリレンジイソシアナート81g、ジブチル錫ジラウレート1gおよび重合禁止剤として2,6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェノール1gを仕込んだ。これに数平均分子量3700のポリオキシプロピレングリコール-ポリオキシテトラメチレングリコール、ランダム共重合体(保土ヶ谷化学社製、商品名PP-TG4000)861gを、2時間にわたって内温を40~50℃にコントロールしながら添加した。添加終了後、更に1時間40~50℃で攪拌を継続した。その後、57gのヒドロキシエチルアクリレートを内温を40~50℃に保持したまま添加し、(a)成分である数平均分子量約4300のポリマー(A-1)を得た。

ついで、ポリマー(A-1)65部に(b)成分として、

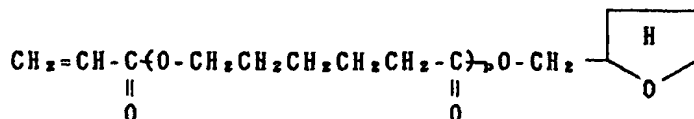
40

式：



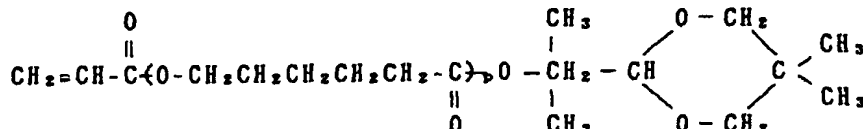
(ここで、mは平均値として4である)
で表わされるアクリレート化合物(東亜合成化学社製、

商品名アロニックス113、ホモポリマーのガラス転移温度-42℃)25部、および式：



(ここで、 p は平均値として 1 である)

で表わされるアクリレート化合物（日本化薬社製、商品名KAYARAD TC 110S、ホモポリマーのガラス転移温度 -65°C ）10部、ならびにベンジルジメチルケタール5部を40 \sim 50 $^{\circ}\text{C}$ で攪拌混合し、粘度が8500cp/25 $^{\circ}\text{C}$ の組成物を得*10



(ここで、 p は平均値として2である)

で表わされるアクリレート化合物（日本化薬社製、商品名KAYARAD R-629、ホモポリマーのガラス転移温度 -38°C ）25部を使用した以外は、実施例1と同様にして、粘度 $9,800\text{cp}/25^{\circ}\text{C}$ の組成物を得た。

比較例 1

攪拌機を備えた反応容器に、2,4-トリレンジイソシアナート97g、ジブチル錫ジラウレート1g、2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール1gを仕込んだ。これに数平均分子量3000のポリテトラメチレングリコール（三菱化成工業社製、商品名PTMG 3000）835gを約2時間にわたって内温を40～50℃にコントロールしながら添加した。添加終了後、更に、1時間、40～50℃で攪拌を継続した。その後、65gのヒドロキシエチルアクリレートの内温を40～50℃に保持したまま添加し数平均分子量約3600のポリマー（B）を得た。

次いで、ポリマー（A-1）の代りにポリマー（B）を65部用いた以外は、実施例1と同様にして粘度が1200cp/25℃の組成物を得た。

实施例 3

ポリマー（Ａ－１）６５部の代りに、ポリマー（Ａ－１）４５部とポリマー（Ｂ）２０部を用いた以外は、実施例１と同様にして粘度が９２００ｃｐ／２５℃の組成物を得た。

比較例 2

アロニックスM113の代りにフェノキシエチルアクリレート（ホモポリマーのガラス転移温度15℃）25部を用いた以外は、実施例1と同様にして粘度が3500cp/25℃の組成物を得た。

試驗

前記実施例および比較例で調製した組成物の特性を次のようにして評価した。結果を第1表に示す。

(1) ヤング率

組成物をガラス板上に、0.2mmの厚みに塗工した後、
その上から合計照射エネルギーが1J/cm²に相当する紫外
線をメタルハライドランプを用いて照射し、得られた硬 50

*た。

实施例 2

(b) 成分として、アロニックスM 113の代りに、
式：

化フィルムを幅6mmの短冊状に切断し、試験長25mmでJIS K6911に基づく引張試験法で、-50℃および23℃における硬化フィルムのヤング率を測定した。

(2) 保存安定性

20 組成物を、温度を5℃に設定した恒温槽に10日間放置後、結晶の析出も失透現象も認められない場合を可と評価し、いずれか一方でも認められた場合を不可と評価した。

(3) 密着性

組成物を石英板上に硬化後の厚さ0.2mmとなるように塗布した後、その上に合計照射エネルギーが1J/cm²に相当する紫外線をメタルハライドランプを用いて照射し、硬化皮膜を得た。

石英板上の皮膜を幅1cmのテープ状に石英板上に残し、硬化皮膜の一端を石英板に対して垂直方向に引張って剥離させ、剥離に要する力を測定しその平均値を硬化皮膜の石英板に対する密着性として評価した。

(4) 剥離性

光ファイバー線引装置を用いて石英棒を2000℃に加熱し、線引速度60m/minで線引作業を行ない、径125 μ の石英ファイバーを製造し、次に組成物を線引直後のファイバーに塗布し、出力3kWの紫外線ランプにより、紫外線を照射して、硬化させた。

被覆材料は、完全に硬化しており平均膜厚 $80\text{ }\mu\text{m}$ の均一な皮膜を得た。

このようにして製造した被覆ファイバーを図1に示す装置を用い、被覆ファイバー試料1の2箇所に円筒状の治具2,2'を瞬間接着剤3で固定し、治具2,2'をそれぞれ装置のあご4,4'に固定し、上のあご4を引張速度50mm/minで引上げて引張試験を行なった。測定される力伸びは図2に例示するパターンの曲線を描く。被覆層破断直後の被覆層／ガラス界の摩擦力は図2に示される曲線のプラトー部分として求められる。これを剥離性の指標とした。

表

1

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2
組成	ポリマーA-1	65	65	45	—	65
	ポリマーB	—	—	20	65	—
	〔全ポリマー中に占める共重合体構造の割合〕	86%	86%	60%	0%	—
	アロニックスM113	25		25	25	
	KAYARAD TC110S	10	10	10	10	10
	KAYARAD RG29		25			
	フェノキシエチルアクリレート					25
	ベンジルジメチルケタール	5	5	5	5	
特性	ヤング率23°C(kg/ml)	0.15	0.15	0.20	0.23	0.25
	—50°C(kg/ml)	0.30	0.45	0.53	0.63	25.0
	保存安定性	可	可	可	不可	可
	密着性(g)	3.0	3.2	2.5	0.8	7.0
	剥離性(g)	7	7	6	5	3.0

【発明の効果】

本発明の光ファイバー被覆材料は、硬化性、保存安定性、塗工等の作業性に優れており、また硬化により得られる硬化物は耐熱性、耐加水分解性等に優れたものである。特に、低温～常温においてヤング率が小さいことから光ファイバーの伝送損失が広い温度範囲において小さいとともに、ガラスファイバーとの間に適度の密着性と

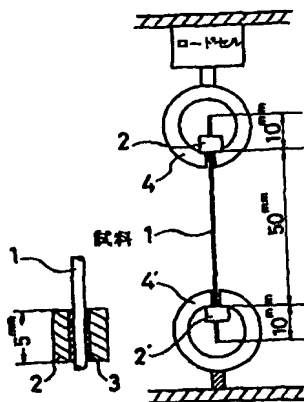
剥離性を示し、光ファイバー被覆材料として優れたものである。

【図面の簡単な説明】

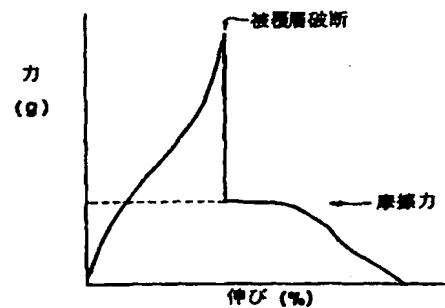
図1は、実施例において被覆の剥離性測定に用いた治具。

図2は、実施例における被覆の剥離性測定試験における摩擦力測定の説明図。

【第1図】



【第2図】



フロントページの続き

(72)発明者 五十嵐 勝利
東京都中央区築地2丁目11番24号 日本
合成ゴム株式会社内
(72)発明者 布施 和雄
東京都中央区築地2丁目11番24号 日本
合成ゴム株式会社内
(72)発明者 クライヴ・コウデイ
アメリカ合衆国, イリノイ州 60195,
ハノーバー・パーク, ピクター・レイン
1875

(72)発明者 ブライアン ハンラハン
アメリカ合衆国, イリノイ州 60195,
シアウムブルク, エー・ピー・ティー・
2ー0, イー・アルゴンキアン ロード
1304
(56)参考文献 特開 昭63-130609 (J P, A)
特開 昭63-130608 (J P, A)
特開 昭63-109699 (J P, A)